

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-020692

(43)Date of publication of application : 23.01.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/18  
C08F 2/44  
C08F 2/48  
C08F 32/08  
C08J 3/24  
C08J 3/28  
C08L 45/00  
G03F 7/004  
G03F 7/038  
H01L 21/312  
H05K 3/28

(21)Application number : 06-179435

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 07.07.1994

(72)Inventor : KATAOKA HIDEAKI  
YUDA HIDEKO

## (54) CYCLIC OLEFIN RESIN COMPOSITION AND ITS CROSS-LINKED SUBSTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a resin composition, containing a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, a thermal cross-linking agent and a photocross-linking agent and excellent in heat and solvent resistances, low hygroscopicity, electrical insulating properties, adhesion and resolving properties.

CONSTITUTION: This composition contains (A) a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, (B) a thermal cross-linking agent (preferably an aliphatic polyamine such as hexamethylenediamine) and/or a photocross-linking agent (e.g. an aromatic bisazide compound such as 4,4'-diazidochalcone) so as to provide preferably 1-30 pts.wt. component (B) based on 100 pts.wt. component (A). Furthermore, the component (A) is obtained by carrying out the ring opening polymerization of, e.g. 6-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene, then hydrogenating the resultant polymer, providing a cyclic olefin-based resin and subsequently reacting the prepared resin with maleic anhydride in the presence of a free radical former.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim 6.]

[Claim 1] (A) The amide-olefin system resin constituent characterized by containing the amide-olefin system resin which has carboxylic-acid derivative mold residue, and (B) heat cross linking agent and/or a photoinitiator cross linking reagent.

[Claim 2] (B) The heat bridge formation object which changes by carrying out hot forming of the constituent according to claim 1 which contains a heat cross linking agent as a component.

[Claim 3] (B) The optical bridge formation object which constructs a bridge by the exposure of an active beam of light, and changes the resin constituent according to claim 1 which contains a photoinitiator cross linking reagent as a component.

[Claim 4] The optical bridge formation heat-curing object which constructs a bridge further end changes by heating an optical bridge formation object according to claim 3.

[Claim 5] Cross-linking mold goods which fabricate a resin constituent according to claim 1, and change.

[Claim 6] Bridge formation mold goods which come to construct a bridge in cross-linking mold goods according to claim 5.

[Claim 7] Claim 2 thru/or a bridge formation object given in three, a hardened material according to claim 4, or the electric insulation components using bridge formation mold goods according to claim 6.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and WIPI are not responsible for any damage caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. Some words are shown in the original text.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

- [0001] (Industrial Application) This invention relates to the resin constituent excellent in thermal resistance, solvent resistance, low hygroscopicity, electric insulation, adhesion, and definition, and its bridge formation object.
- [0002] [Description of the Prior Art] Recently, from thermoplastic amine resin like the hydroxy acid, the ring-opening polymerization object of an amine resin system monomer, the addition polymer of an amine resin monomer, and the addition polymer of an amine resin monomer and ethylene being excellent in the transparency, thermal resistance, low absorptivity, chemical resistance, an electrical property, mechanical strength, etc., and being excellent also in moldability and dimensional stability, it is observed that the use in various fields is possible. However, raising thermal resistance, solvent resistance, and a mechanical strength further depending on an application is called for. From this, the method of improving thermal resistance and solvent resistance is learned sulfur bridge formation, organic peroxide bridge formation, electron ray bridge formation, and by carrying out radiation-induced crosslinking in the thermoplastic amine resin which is already the copolymer of an amine resin system monomer and ethylene (JP 32-34924A). However, such thermoplastic amine resin system resin had a problem in the solvent resistance in the part which required stress like other amorphous nature resin, and had the problem that the crack by the solvent etc. could not necessarily be prevented according to bridge formation. Moreover, since amine resin system resin has said the property, it has attracted attention also as an insulating material. Photosensitivity is given to this amine resin system resin, and aromatic series system screw acid compounds (EP No. 140319 official report etc.) and the example which blended the photopolymerization initiator, the sensitizer, the copolymerization monomer, etc. further are known by the ring-opening-polymerization object of the norbornene derivative which is a kind of amine resin system resin as a sensitization agent as an example which raised usefulness more (JP 61-23181A etc.). However, since the ring-opening-polymerization object of these norbornene derivatives essentially had many unsaturated bonds in the molecule, it had the problem that after anti-oxidation degradation nature nor thermal resistance was enough.
- [0003] On the other hand, although polyimide system resin was used as an interlayer insulation film or a protective coat of electronic parts, these had a dielectric constant, inadequate absorptivity, etc., and were not what can not necessarily be satisfied as the insulator layer for RF circuits, or a protective coat of electronic parts.
- [0004] [Problem(s) to be Solved by the Invention] As a result of inquiring wholeheartedly in order to obtain the insulating material which is the basis of this conventional technique and has high anti-oxidation degradation nature and thermal resistance, when the amine resin system resin which has carboxylic acid derivative residue was used, this invention persons find out that the insulating material excellent in anti-oxidation degradation nature or thermal resistance is obtained, without spoiling high thermal resistance, low hygroscopicity, and an electrical insulating characteristic.

and came to complete this invention.

## [0005]

[Means for Solving the Problem] The amine resin system resin which has (A) carboxylic acid derivative mold residue in this way according to this invention, (B) the amine resin system resin component characterized by containing a heat cross linking agent and/or a photoinitiator cross linking reagent. The electric insulation component which comes to construct a bridge by heat or light in these or an optical bridge formation object, this optical bridge formation heat-curing object which comes to heat this optical bridge formation object further, and said resin constituent and said bridge formation object, a hardened material, or bridge formation mold goods are offered.

[0006] Below, this invention is explained in detail.

(A) That (hereinafter acid-ethydrate residue) the carboxyl group, the ester group, and the carboxyl group between intramolecular or a molecule specifically carried out [that etc.] hydrolysis condensation is illustrated, and the carboxylic acid derivative mold residue said by amine resin system resin this invention which has carboxylic acid derivative mold residue is an example with desirable ester group, acid-ethydrate residue, etc. especially, The amine resin system resin (it may only be hereafter called resin (A)) which has the carboxylic acid derivative mold residue used in this invention is amine resin system resin which has the above carboxylic acid derivative mold residue in the interior of a chain, a side chain, or an end, and the number average molecular weight in the GPC analysis value which uses a cyclohexane as a solvent especially — a minimum — 5000 — desirable — 8000 and an upper limit — 200,000 — desirable — 100,000 — it is — the ratio of carboxylic acid derivative mold residue — criteria [number / in a polymer / of monomeric units total] — carrying out — a minimum — 0.1 mol% — one mol% and an upper limit are preferably suitable for the amine resin system resin which is % preferably 100 mol%.

[0007] The well-known graft reacting methods to which the hydroxylation object of an amine resin polymer and the compound which has carboxylic acid derivative mold residue are made to react under radical generating agent existence, such as an approach the method of manufacturing the amine resin system resin which has the carboxylic acid derivative mold residue in this invention hydroxylation random copolymerization and the ring-opening-polymerization object of (1) amine resin monomer and an olefin content carboxylic acid derivative, and (2) peroxide, such as a solution method and sulfonation, are illustrated.

[0008] The amine resin monomer used as the raw material of the polymer used by the approach of (1) JP 3-14882A, JP 3-12137A, JP 2-271824A, are well-known by JP 2-78942A etc. For example, norbornene, its alkyl, alkylidene, an aromatic substitution derivative and these permutations, or the halogen of an unsubstituted olefin, Polar-group substitution products, such as a hydroxyl group, an ester group, an alkoxy group, a cyano group, an amide group, an imide radical, and a silyl radical, are mentioned. Specifically 2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene-2,5-dimethyl-2-norbornene, 5-ethyl-2-norbornene, 5-butyl-2-norbornene, 5-ethoxy-2-norbornene, 5-methoxycarbonyl-2-norbornene, 5-cyano-2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-methoxycarbonyl-2-norbornene, 5-phenyl-2-norbornene, 5-phenyl-5-methyl-2-norbornene etc. A cyclopentadiene, 2,3-dihydrocyclopentadiene, 1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,5,8,8a-2,3-cyclopentadiene naphthalene, 5-ethyl-1,4,5,8-dimethano-1,4a [1,5,6,7,8,8a-octahydro]naphthalene, 1,4,5,10,8-trimethano-1,2,3,4,4a,5,5a,9,9a,10,10a-dodecahydronaphthalene-2,3-cyclopentadiene anthracene, etc. The addition product of a cyclopentadiene and tetrahydro indene, etc., the same derivative and same substitution product as the above. For example, 1,4-methano-1,4,4a,5b,8a,9a-octahydro fluorene, 5,8-methano-1,2,3,4a [4,5,8,8a-octahydro]-2,3-cyclopentadiene naphthalene, etc. are illustrated.

[0009] As an example of the olefin content carboxylic acid derivative used by the approach of (1) An acrylic acid, a methacrylic acid, a maleic acid, a fumaric acid, an itaconic acid, A citraconic acid, a tetrahydrophthalic acid, a methyl tetrahydrophthalic acid, The endo-methyl-bicyclo [2,2,1] hept-5-en-2,5-dicarboxylic acid, Unsaturated carboxylic acid, Such as the methyl-endo-dis-bicyclo

[2, 2, 1] hept-5-en-2 and 3-decarboxylic acid. A methyl acrylate, acrylic ester, such as an ethyl acrylate, A-methyl methacrylate, methacrylic ester, such as ethyl methacrylate, maleic acid dimethyl, dicarboxylic acid diester-5-methoxycarbonyl-2-norbornene, 5-methyl-5-methoxycarbonyl-2-norbornene, tetrahydrophthalic acid, and citraconic acid dimethyl, 5-methyl-5-methoxycarbonyl-2-bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en-2, 3-decarboxylic acid dimethyl, methyl tetrahydrophthalic acid dimethyl, the endo-cis-ester, such as the methyl-endo-cis-bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en-2 and 3-decarboxylic acid dimethyl, A-maleic ethylenedioxy, isocitric acid dimethyl, anhydrous citraconic acid, anhydrous tetrahydrophthalic acid, anhydrous methyl tetrahydrophthalic acid, partial saturation radical cationic enolides, such as the endo-cis-bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en-2, 3-decarboxylic acid enyride, the methyl-endo-cis-bicyclo [2, 2, 1] hept-5-en-2 and 3-decarboxylic acid anhydride, are illustrated.

[0010] Furthermore, in the approach of (1), the partial saturation monomer other than an annular olefin monomer or an olefin content monomer can be added if needed, and a polymer can also be obtained. As a partial saturation monomer used at this time, others [ethylene] for example, a propylene, 1-butene, 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-decene, 1-tetradecene, 1-octadecene, 1-hexadecene, Alpha olefins, such as  $\alpha$ -OLEFIN, Cyclopentene, a cyclohexene, 3,4-dimethyl cyclopentene, 3-methyl cyclohexene, a 4,4'-dimethyl-1-cyclohexene, Cycloolefins without bridge formation, such as styrene, 4-vinyl-1-styrene [3, 1, 5] and 6,7-tetrahydro-4, and 7-metheno-1H-indene, indene, 1,4-hexadiene, 1,3,5,6,7,8,9,10-octadecene, 1,5-hexadiene, the 6-methyl-1,5-heptadiene, 1,3-methyl-1,6-octadiene, cyclohexadiene, a dicyclopentadiene, A methyl tetrahydro indene, 3-methyl-1,6-octadiene, 3-cyclohexene-2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-chloromethyl-5-isopropylidene-2-norbornene, a divinylbenzene, 1,3-hexadiene, nonconjugated diene like norbornadiene, 2-propenyl-2, 5-norbornadiene, 1 and 3, 5-OLATA, trien, 1 and 4, and 5-dece trien is illustrated.

[0011] The annular olefin polymer used by the approach of the above (2) is the hydrogenation object of the ring-opening polymerization object of the annular olefin. The hydrogenation well-known polymerization method under tungsten compound catalyst existence, as the polymer of the annular olefin monomer and partial saturation monomers, such as ethylene, which are obtained by the well-known polymerization method under a transition-metal compound/aluminum compound catalyst existence, as They are one or more kinds of polymers chosen from the addition polymers of the annular olefin obtained by the hydrogenation object of the addition polymer and as transition-metal compound/aluminum compound catalyst, or the well-known addition polymerization method under palladium compound catalyst existence etc. The annular olefin monomer used as these raw materials, an olefin content monomer, and a partial saturation monomer are the same as that of what is used in the approach of the above (1).

[0012] In this invention, unless it can be used as resin (A) combining two or more different resin, such as a process and a substituent, and the purpose of this invention is spoiled, the annular olefin resin which does not have carboxylic-acid derivative mold residue can also be mixed. What has functional groups, such as what does not have a substituent, a hydroxyl group, an organic silicon radical, and an epoxy group, as annular olefin resin which does not have carboxylic-acid derivative mold residue is illustrated. Furthermore, in this invention, by request, it is the range which may add various additives, such as anti-static-agent (L, such as heat deterioration inhibitor; amine systems, such as antioxidant; phenol systems, such as a phenol system and the Linn system), to a resin constituent, in addition does not spoil the purpose of this invention, and other resin, rubber, a filler, etc. can also be mixed and used. [0013] In this invention, in order to make such resin (A) construct a bridge, a heat cross linking agent and a photoinitiator cross linking reagent (both may be hereafter called cross linking agent and photoinitiator) are used. When a photoinitiator cross linking reagent is used, pattern processing by the optical lithography technique is attained. As long as the purpose is attained, both may be mixed and used for a cross linking agent, using a heat cross linking agent or a photoinitiator cross linking reagent.

[0014] (B) The heat cross linking agent used in cross linking agent as heat cross linking agent this invention. Although it is not limited if the specificity is demonstrated with heating and it is generally used as a heat-curing agent for example, a hexamethylenediamine, a diamino cyclohexane [3, 4], 8(9)-bis(hexamethylene) bicyclo [3,2,1,0] Decan, Aliphatic series polyamine, such as TORCHREIN tetra-amine, 1, and 3-(diamino methyl) cyclohexane; 4 and 4'-diamino diphenyl ether, The 4 and 4'-diamino diphenylmethane, alpha, and alpha'-screw (4-aminophenyl)-1,3-disopropyl benzene, The alpha and alpha'-screw (4-aminophenyl)-1,4-disopropylbenzene, Aromatic series polyamine, such as diamino diphenyl sulfone and a phenylenediamine; A 4 and 4'-diamino cyclohexane, 2, 6-bis(4'-azide benzal) cyclohexane, 2, 6-bis(4'-azide benzal) 4-methylcyclohexane, 4 and 4'-di-azido diphenyl sulfone, 4, and 4'-di-azide diphenyl methane, Bis-azides, such as 3,2 and 2'-di-azido stilbene; Nylon 6, Nylon 66, Nylon 610, Nylon 11, Nylon 612, Nylon 12, Nylon 46, N-methoxymethylated polyamide, Polyamides, such as poly(hexamethylene) terephthalide and poly(hexamethyleneisophthalide), are mentioned. These may also use a kind as two or more sorts of mixture. Also in these, aliphatic series system polyamine, aromatic series system polyamine, and bis-azide are [that it is easy to distribute homogeneity] desirable. Moreover, it is also possible to blend a heat bridge formation assistant if needed, and to raise the effectiveness of crosslinking reaction.

[0015] The annular olefin system resin 100 weight section from the field of measuring the physical properties improvement of the bridge formation object which is made to perform crosslinking reaction efficiently and is obtained although especially a limit does not have the loadings of a heat cross linking agent, and economical efficiency etc. — receiving — a minimum — the 0.1 weight section — desirable — a weight section — it is — an upper limit — 30 weight sections — 1 is preferably used in the range of 20 weight sections. Since properties, such as the electrical property of the resin which constructed the bridge when many (when there were too few amounts of a heat cross linking agent, bridge formation could not take place easily, and sufficient solvent resistance and thermal resistance could not be obtained and / too 1 a water resisting property, and moisture resistance, fail, it is not desirable.

[0016] Moreover, as a heat bridge formation assistant, tertiary amine, such as a pyridine, benzyl dimethylamine, triethanolamine, and triethylamine, is illustrated, and a bridge formation rate is adjusted, or it is added in order to improve effectiveness of crosslinking reaction further. although the loadings of a heat bridge formation assistant do not have especially a limit — the annular olefin system resin 100 weight section — receiving — a minimum — the 0.1 weight section — desirable — 1 weight section — it is — an upper limit — 30 weight sections — it is preferably used in the range of 20 weight sections.

[0017] As although it is not limited especially if the photoinitiator cross linking reagent used in photoinitiator cross linking reagent the invention is matter which reacts with this annular olefin resin and generates a bridged compound by the exposure of activity beams of light, such as ultraviolet rays, such as g line, h line, and i line, far ultraviolet rays, x lines, and an electron ray, an aromatic series system screw azide compound, an optical damine generating agent, a photo-oxide generating agent, etc. are mentioned for example.

[0018] (I) as an example of an aromatic series system screw azide compound aromatic series system screw azide compound A 4 and 4'-di-azido dichlorone, 2, 6-bis(4'-azide benzal) cyclohexane, 2, 6-bis(4'-azide benzal) 4-methylcyclohexane, A 4 and 4'-di-azide diphenyl sulfone, 4 and 4'-di-azido benzophenone, 4 and 4'-di-azide diphenyl ether, 2 and 2'-di-azido dibenzene, 4 and 4'-di-azido-3,3'-dimethyl diphenyl, 2, 7-di-azido fluorene, 4 and 4'-di-azide diphenylmethane, etc. are mentioned as an example of representation. These can be used even if it also combines two or more sorts of kinds.

[0019] (II) as an example of an optical damine generating agent (light damine generating agent or nitro benzoyl carboxyl KAMAMETO of aromatic series polyamine or diaphetic series polyamine, The 2 and 6-dinitro benzoyl carboxyl KAMAMETO of alpha, and alpha'-dimethyl-3,5-dimethyl benzoyl carboxyl KAMAMETO object, etc. are illustrated. Specifically A hexamethylenediamine, a diamino cyclohexane, and 3(4(9)-bis(aminomethyl) bicyclo [3,2,1,0] Decan. Aliphatic series polyamine, such as TORCHREIN tetra-amine, 1, and 3-(diamino methyl) cyclohexane 4 and 4'-diamino diphenyl ether, 4, and 4'-diamino diphenylmethane. The

alpha and alpha-screw (4-aminophenyl)-1, 3-diisopropylbenzene. The alpha and alpha-screw (4-aminophenyl)-1, 4-diisopropylbenzene. The  $\alpha$ -hydro benzoyl carbonyl KAMETO (of aromatic series polyimide, such as phenylisopropylamine, 1, 2 and 6-dinitro benzoyl carbonyl KAMETO or alpha and alpha-dimethyl-3 and 5-methoxy benzoyl carbonyl KAMETO) object are mentioned. These can be used even if it also combines two or more sorts of additives. [0020] The emulsion system resin 100 weight section from fields, such as that the addition of these photoinitiator cross linking reagents does not spoil the physical properties of the bridge formation resin which is made to perform a reaction with emulsifier olefin resin efficiency, and maintains a sufficient property good, and is obtained through there is especially no limit, and mechanical efficiency, — reactive — a minimum — the 0.1 weight section — desirable — 1 weight section — it is an upper limit — 30 weight sections — it is preferable to use in the range of 20 weight sections. If many (if there are two few sections of a photoinitiator cross linking reagent, a reaction with emulsifier olefin resin cannot occur easily and sufficient sensibility and contrast cannot be required and / or 7) since properties, such as the electrical property of the resin part which constituted the bridge, a water resisting property, and moisture resistance, etc., are desirable.

[0021] In this invention, when a photoinitiator cross linking reagent is used, the sensitizer of optimum dose, a preservation stabilizer, etc. can be added according to a request. As an example of a sensitizer, a benzophenone, anthraquinone, 1,2-naphthoquinone, 1,4-naphthoquinone, benzanthrone, p and p'-teramethylaminoanthraquinone, Carbonyl compounds, such as chloranil, nitrobenzene, a nitrobenzene, an anthracene, and a chrysene. Although nitrides, such as sulfur compounds, such as diphenyl disulfide, a nitrobenzene, a 2-chloro-4-nitrobenzene, 5-nitro-2-toluene, and tetracyanoethylene, etc. can be mentioned, it is not limited to these. Moreover, as an example of a preservation stabilizer, although sulfur compounds, such as a hydroquinone, a methoxy phenol, a p-quinone, such as hydroxy aromatic compounds, such as a hydroquinone, and p-quinone, and a phenyl- $\alpha$ -naphthylamine, 1,4'-thiobis (6-*t*-butyl-3-methyl phenol), 2, and 2'-thio screw (4-methyl-6-*t*-butylphenol) can be released, it is not limited to these.

[0022] When using an aromatic series system screw azide compound as a photoinitiator cross linking reagent, it is possible to add an olefin resin compound as an optical bridge formation assistant, and to improve definition and a pattern configuration further depending on combination. As such an olefin resin compound, for example, 1, 4-hexadiene, 1, 6-octadiene, 2-methyl-1, 5-hexadiene, the 6-methyl-1, 5-heptadiene, The 7-methyl-1, 6-octadiene, cyclohexadiene, a cyclopentadiene, A methyl tetrahydro indene, 5-vinyl norbornene, 5-cyclohexene-2-norbornene, 5-methyl-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 6-chloromethyl-5-isopropylidene-2-norbornene, a divinylbenzene, Dienes, such as 1, 5-hexadiene, norbornadiene, cyclo-octadiene, and 3-vinyl cyclohexene, 2, 3-disopropylidene-5-norbornene, 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene, 2-propenyl-2, 5-NORBORNADIENE, 1, 3, 5-OKUKITA trien, 1, 4 and 9-deca trien, a myrcene, 1 and 5, and the trian like  $\gamma$ -cyclooctadiene; allyl compound system bridge formation assistant [such as diallyl phthalate, a triallyl SHUAN rate, and triallyl isocyanurate], etc. is illustrated. These may also use as a kind as two or more sorts of mixture.

[0023] The emulsifier olefin system resin 100 weight section from the field of measuring the physical-properties improvement of the bridge formation object which is made to assist crosslinking reaction efficiently and is obtained through especially a limit does not have the loadings of an optical bridge formation assistant, and economical efficiency — receiving — a minimum — the 0.1 weight section — desirable — 1 weight section — it is — an upper limit — 30 weight sections — it is preferably used in the range of 20 weight sections.

[0024] The resin constituent of this invention contains additives, such as a bridge formation assistant and a sensitizer, if needed (if the resin (A) the cross linking agent (B) and if needed) which were mentioned above. Especially unless the function of each component is lost, it is not restricted, but the method of obtaining such a resin constituent has the approach of removing a solvent, a method of mixing and distributing a cross linking agent (B) and an additive, after resin

(A) has fused, etc. after, for example, making the resin solution which made dissolve resin (A) in a solvent fusible, mix and distribute, a cross linking agent (B) and an additive. However, when carrying out melting of the resin and adding a heat cross linking agent, mixing, and distribution must be able to be performed at the temperature from which crosslinking reaction does not occur. For this reason, this approach may be unable to be used depending on combination. Also in the approach of adding in a resin solution, when heating in order to remove a solvent, it is necessary to carry out a temperature setup so that bridge formation may not take place.

[0025] The resin constituent of this invention is used applying to the substrate usually needed in the state of the solution which dissolved in the solvent. Although it is not limited as a solvent especially if the resin constituent is dissolved toluene, a xylene, methylbenzene, Ethylmethyl benzene, a chlorobenzene, a decalin, a cyclohexane, a tetralin, a methylbenzene, Ethylmethyl benzene, etc. The roll coat method besides the dipping method which sinks in and dries a solution to a base material as an approach of fabricating the molding of the resin constituent of this invention, and removes a solvent, the casting method which carries a solution into a smooth side and removing a solvent, and the spin coat method which causes centrifugal molding of the solution, dries, and removes a solvent, the curtain coat method, etc. are mentioned. Temperature which removes a solvent is performed at the temperature from which bridge formation does not arise.

[0026] In the resin constituent of this invention, when using a heat cross linking agent as a (B) component, after using a resin constituent as a solution with said solvent, the coat is carried out, and it is used, considering as a film or coating at temperature with temperature or bridge formation rate slow enough which does not construct a bridge. Moreover — as the base material in the case of infiltrating a resin solution into a base material — a letter base material [such as glass plates, an emerald (trade name) cross, a polyester cross, and a nylon cross,] of cross: — these same mat-like base material; nonwoven objects of the quality of the material, kraft paper, litter paper, etc. are illustrated.

[0027] The heat bridge formation object of this invention is fabricated while carrying out heating bridge formation of the emulsifier olefin resin constituent of this invention. Although the optimal conditions of heating change with classes of heat cross linking agent, as temperature, 30 degrees C of minimums are 100 degrees C preferably, and 400 degrees C of upper limits are 350 degrees C preferably. Moreover, although a minimum is 10 minutes preferably several seconds as time amount and an upper limit will be about 5 hours preferably on the 1st, it is not limited to especially this. When using that, dissolving this resin constituent in a solvent, what has the solvent [be / as the same as that of the above-mentioned / r] used here to perform that what is necessary is to heat a solvent after deaeration removal and just to perform crosslinking reaction.

[0028] The water absorption of the heat bridge formation object of this invention mentioned above is usually low absorptivity at 0.1% or less, and insulation resistance excels [ dielectric dissipation factor 1015 — 1017 ohm/cm and whose dielectric constant of 1MHz are 23-30, and 1MHz in 0.0001-0.01, and an electrical property. Furthermore, it excels also in thermal resistance or crack-proof nature, and also excels in adhesion with inorganic material metallurgy groups, such as silicon. The heat bridge formation object of this invention can be used as bridge formation mold goods, such as a laminate and an interlayer insulation film. A laminate accumulates self preheat and sheet, presses them into the bottom of heating, and is obtained by performing welding of bridge formation and each class. Compression molding is usually carried out under about 20 — 30 kgf/cm pressurization. A laminate can be used also as the circuit board by [ its ] carrying out the laminating of the dielectric layer for wiring etc. although it can be even if independent. An interlayer insulation film is obtained by constructing a bridge over the bottom of heating of said sheet. Although a multilayer is [ but / much more ] sufficient as a sheet, the thickness of an interlayer insulation film is set up so that it may usually be set to 50 micrometers or less.

[0029] The constituent which contains a photoinitiator cross linking reagent as a (B) component in this invention can be used as a photocopolymer constituent. That is, after applying, drying and

prabbling on the substrate which makes this a solution with said solvent and is made into the purpose, irradiating light through a mask in a spreading side and performing postbake if needed, a desired pattern can be created by performing development and a rinse. This is heated further, can be made to be able to construct a bridge and thermal resistance and solvent resistance can be raised further. It can be used under the condition that it is called these a optical bridge formation object, a heat bridge formation object, a heat-resistant resin, and a low absorptivity protective object. Moreover, it can also use as an interlayer insulation film by making metal wiring form by plating a spacer, etc. on the film which carried out bridge formation shaping. What is necessary is just to repeat the same action, in order to obtain the multilayered low absorptivity. Thus, the obtained bridge formation objects are a low dielectric constant and low absorptivity as compared with polyimide, and are excellent as the interlayer insulation film of a RF circuit, or a protective coat of electronic parts.

[0030] It is obtained by heating further the optical bridge formation heat-curing object of this invention in the optical bridge formation object of this invention mentioned above, and this hardened material can be used as bridge formation mold goods, such as electric insulation components, such as a thin film interlayer insulation film and a low absorptivity protective coat, and a heat-resistant resist. As an example, ultraviolet rays, such as g line, h line, and i line, far ultraviolet rays, an X-ray, an electron ray, etc. are mentioned that the activity beam of light used here should just be a beam of light which activates the photoinitiator cross linking reagent (B) contained in the resin constituent of this invention. The optical bridge formation heat-curing object of this invention is obtained by heating further the pattern formed by the above-mentioned approach etc. Thermal resistance can be further raised by heating. Although the optimal conditions at the time of performing heating KYUA change also with the classes and combination of resin (A), a photoinitiator cross linking reagent (B), and an additive, 350 degrees C of upper limits of temperature are 400 degrees C usually 300 degrees C still more preferably, and 50 degrees C of minimums are 30 degrees C usually 100 degrees C still more preferably, and moreover, heating time — an upper limit — usually — preferably, it is 10 hours still more preferably, and several seconds, especially a minimum will not usually be limited to this for 5 minutes on the 1st on the 3rd, although it is 10 minutes still more preferably.

[0031] The water absorption of the optical bridge formation object of this invention and the optical bridge formation heat-curing object which were mentioned above is usually 0.1% or less and low absorptivity. Moreover, insulation resistance exceeds [dielectric dissipation factor / 1015 — 1017 ohm/cm and whose dielectric constant of 1MHz are 2.3-3.0 and 1MHz] in 0.0001-0.01, and an electrical property. Furthermore, it excels also in thermal resistance or crack-proof nature, and also excels in adhesion with inorganic material/metalurgy groups, such as silicon.

[0032] The cross-linking mold goods of this invention come to fabricate the resin constituent of this invention, the bridge formation mold goods of this invention which constructs a bridge by heat or light and is obtained can be used for prepreg, a sheet, etc. and they can use this as an ingredient of a laminate, a layer middle plate, and an interlayer insulation film. Prepreg is obtained by infiltrating a resin solution into a base material by a dipping method etc., and it is usually fabricated so that it may become the thickness of about 50-500 micrometers. The thickness of the sheet formed by the casting method is usually 10 micrometers — about 1mm.

[0033] [Effect of the invention] In this way, according to this invention, the cross-linking resin constituent excellent in thermal resistance, solvent resistance, low hydroscopicity, electric insulation, and adhesion is obtained, and a thin film interlayer insulation film, a low absorptivity protective coat, a heat-resistant resist, etc. are obtained by making this constituent construct a bridge with light or heating.

[0034] [Example] Although the example of reference, an example and the example of a comparison are given explained about this invention below, this invention is not limited to this. In addition, insulation resistance, dielectric constant, a dielectric dissipation factor, and water absorption are JIS K 1 measured by 6911. Moreover, about solvent resistance, it is evaluated by dipping in a solvent what applied the xylene solution of the amular olefin system resin which has a

carboxylic-acid derivative as a functional group with the spin coat method so that it might become about 10-20 micrometers of thickness on a silicon wafer, and performed crosslinking reaction for this spreading object at 250 degrees C for 3 hours. The content of carboxylic-acid derivative for this spreading object was measured in 1 H-NMR.

[0035] Example of reference—1 (methyl — 1, 4, 5, 9-dimethano — 1, 2, 3, 4, 4', 5', 8, and 8'-octacyanophenylene The amular olefin system resin [glass transition temperature of 142 degrees C which carried out ring opening polymerization of (galling it MTD hereafter) by the well-known approach, hydrogenated, and was obtained. About 100% of hydrogenation rates : The number-average molecular-weight abbreviation 28,000 (polystyrene conversion) 50 weight section and the maleic-anhydride 5 weight section. By mixing 2, the 5-dimethyl-2, and the 5-tert-butyl peroxide-3-hexyne 2 weight section, and carrying out melting kneading at 280 degrees C using a twin screw extruder with diameter vent equipment of 30mm They are 51 seasee about maleic-anhydride denaturation amular olefin system resin a [the glass transition temperature of 154 degrees C, and number average molecular weight 26,000 [about ] (polystyrene conversion)]. The acid-anhydride radical content of the obtained denaturation polymer was 7.2-molk on the basis of the total monomeric unit of a polymer.

[0036] After mixing the amular olefin system resin 50 weight section used in the example 1 of example of reference-2, reference, the maleic-anhydride 3 weight section, and the JKUMIRU provide 0.8 weight section in the cyclohexane 120 weight section and performing 150 degrees C and 3-8 hour reaction in an autoclave, the resultant solution was poured out and solidified in the sections of the 240 weight sections. The vacuum drying of the solidified maleic-anhydride denaturation polymer is carried out at 100 degrees C for 5 hours, and they are 50 seasee about maleic-anhydride denaturation amular olefin system resin b [the glass transition temperature of 154 degrees C, and number average molecular weight 27,000 [about ] (polystyrene conversion)]. The acid-anhydride radical content of the obtained denaturation polymer was 5.0-molk on the basis of the total monomeric unit of a polymer.

[0037] The example -3 of reference — the random addition copolymer [glass transition temperature of 140 degrees C, number average molecular weight 28,000 (polystyrene conversion)] which carried out like the example 1 of reference except using the ethylene presentation of 50%, the glass transition temperature of 141 degrees C, and number average molecular weight 30,000 (polystyrene conversion) as raw material resin, and obtained maleic-anhydride denaturation amular olefin system resin c) of the ethylene and MTD which were manufactured according to the well-known approach. The acid-anhydride content of the obtained denaturation polymer was 8.1-molk on the basis of the total number of MTD frame of a polymer.

[0038] The water garnish [glass transition temperature of 133 degrees C of the copolymer which carried out ring opening polymerization of the mixed monomer (MTD/DOP=70 / 30 mole ratio) of MTD and a dicyclopentadiene (hereafter DCP), and obtained it in the example -2 of example of reference-4 reference. Except using about 100% of hydrogenation rate, and number-average molecular-weight 27,000 (polystyrene conversion)] as raw material resin, it carried out similarly and maleic-anhydride denaturation amular olefin system resin d was obtained [the glass transition temperature of 135 degrees C, and number average molecular weight 28,000 (polystyrene conversion)]. The acid-anhydride radical content of the obtained denaturation polymer was 4.5-molk on the basis of the total monomeric unit of a polymer.

[0039] The copolymer which carried out ring breakage copolymerization and obtained the mixed monomer (90 / 10 mole ratio) of example of reference SMTD, and 4, 0, 12.5 and 8-carboxymethyl tetraethylene [17, 10]-3-dodecan was hydrogenated with the conventional method, and ester group content amular olefin system resin e [the glass transition temperature of 145 degrees C, about 100% of rates of hydrogenation, and number average molecular weight 25,000 (polystyrene conversion)] was obtained. The ester group content of the obtained copolymer was ten-molk on the basis of the total monomeric unit of a polymer.

[0040] When the maleic-anhydride denaturation amular olefin system resin a30 weight section obtained in the example -1 of example 1 reference, and the alpha -screw (4-aminophenyl) -1 and the 3-diisopropylbenzene 1.8 weight section were distributed in the xylene

80 weight section, it became a uniform solution without producing precipitation etc. This was applied so that it might become 10 micrometers in thickness on a silicon wafer with a spin coat method, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours, KYUA was performed, and 250 degrees C of bridge formation objects were acquired. The stress concerning this bridge formation object was 25N/PA(6) at 30 degrees C. When this bridge formation object was dipped in each of an acetone, isopropanol, a xylene, NN-dimethylformamide, 50N/PA(6) water solution, and concentrated hydrochloric acid for 1 minute, respectively and the front face was observed, the dissolution, a crack, swelling, etc. were not accepted at all to which solvent.

[0041] Using the coater, the solution of the resin was obtained in the example 2 example 1 was applied so that it might become 750 micrometers in thickness on a Teflon plate. It was left for 10 minutes at 110 more degrees C, and was made to dry for 20 minutes at 80 degrees C. Then, the sheet of the resin was dried from the Teflon plate was removed. The thickness of the obtained sheet was about 130 micrometers. The lamination of these eight sheets was carried out, the lamination of the 35-micrometer copper foil was further carried out to both sides, it pressed for 1 hour, and thermal melting arrival was carried out and the laminate was obtained so that the press temperature of 200 degrees C and press  $\pm 40$  Kg/cm<sup>2</sup> might make 1mm in thickness. Even if this laminate contacted the 260-degree C power for 30 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and blistering, were not accepted, but water absorption was [dielectric constants and dielectric dissipation factors of insulation resistance (2x1016 ohms and 1MHz)] 2.5 and 0.0008 0.00%, respectively. When this laminate was dipped in each of an acetone, isopropanol, a xylene, and NN-dimethylformamide for 1 minute, respectively and the front face was observed, the dissolution, a crack, swelling, etc. were not accepted at all to which solvent.

[0042] The glass-fabric base material with a thickness of 0.1mm was dipped and taken out in the solution of the resin as obtained in the example 3 example 1. After drying this for 20 minutes at 80 degrees C, it was left for 10 minutes at 150 degrees C, and eight prepregs were obtained. The lamination of this prepreg of eight sheets was carried out, the lamination of the 35-micrometer copper foil was further carried out to both sides, by 200 degrees C and press pressure 40 Kg/cm<sup>2</sup>, it pressed for 20 minutes and thermal melting arrival of the press temperature was carried out so that it might become 1mm in thickness, and the lamination version was obtained. Even if this laminate contacted the 260-degree C power for 30 seconds, abnormalities, such as exfoliation of copper foil and blistering, were not accepted, but the dielectric constant of water absorption in 1MHz was 2.8 0.08%.

[0043] As shown in four to example 9 table 1, the combination of emular olefin system resin and a heat cross linking agent and loadings were changed, and the same processing as an example 1 was performed. However, as for a xylene and examples 5-9, the example 4 of a solvent is 1, 2, and 4-trimethyl benzene. A result is shown in Table 1.

[0044]

Table 1

試料番号	樹脂系	硬化剤	硬化剤濃度 (wt%)	硬化時間 (分)	硬化温度 (度C)
4	2, 2', 2'', 2'''-THF, 1, 1', 1'', 1'''-Xylene	0	3.3	0.30	3x 10 <sup>16</sup>
5	2, 2', 2'', 2'''-THF, 1, 1', 1'', 1'''-Xylene	0	1.5	0.30	3x 10 <sup>16</sup>
6	2, 2', 2'', 2'''-THF, 1, 1', 1'', 1'''-Xylene	0	3.4	0.34	4x 10 <sup>16</sup>
7	2, 2', 2'', 2'''-THF, 1, 1', 1'', 1'''-Xylene	0	1.8	0.30	2x 10 <sup>16</sup>
8	2, 2', 2'', 2'''-THF, 1, 1', 1'', 1'''-Xylene	0	2.4	0.34	3x 10 <sup>16</sup>
9	2, 2', 2'', 2'''-THF, 1, 1', 1'', 1'''-Xylene	0	2.7	0.30	1x 10 <sup>16</sup>

注：硬化剤濃度は、すべて0.8重量部、硬化時間は、すべて80分間、硬化温度は、すべて80度C。

[0045] When a solvent-proof test is performed by the same approach as an example 1 except not blending an example of comparison 1 heat cross linking agent, in an acetone and NN-dimethylformamide, the crack occurred and it was dissolved in the xylene.

[0046] The random addition copolymer of the ethylene and MTG which were used as a raw material in the example 3 of example of comparison 2 reference 1 weight section, the alpha and delta-1-bis(2'-hydroxy-2'-methyl-2'-propyl) benzene 1 weight section, and the diallyl phthalate 1 weight section were dissolved for the ethylene presentation of 50%, the glass transition temperature of 141 degrees C, and number average molecular weight 30000 (polystyrene conversion) in the xylene 60 weight section, and the cross-linking emular olefin resin solution was obtained. This was applied so that it might become 10 micrometers in thickness on a silicon wafer with a spin coat method, and 200 degrees C and 3-hour heating KYUA were performed under the nitrogen in oven. Thus, when the acquired bridge formation object was dipped in each of an acetone, isopropanol, a xylene, NN-dimethylformamide, 50% NaOH water solution, and concentrated hydrochloric acid for 1 minute, respectively and the front face was observed, in an acetone and NN-dimethylformamide, the crack occurred and swelling was accepted a little by the xylene.

[0047] The above thing shows that the resin constituent of this invention using the heat cross linking agent as a (B) cross linking agent is excellent in thermal resistance, solvent resistance, low hygroscopicity, electric insulation, and adhesion.

[0048] After dissolving the maleic-anhydride denaturation emular olefin system resin 630 weight section obtained in the example -1 of example 10 reference, and the 2 and 8-bis(4'-azide benzyl)-4-methylcyclohexene 1.9 weight section in the xylene 100 weight section, it filtered with the Millipore filter of 0.22 micrometers of apertures, and the negative-mold photopolymer constituent solution was obtained. After using the spinner and applying this solution on a silicon wafer, it prebaked for 40 seconds at 80 degrees C, and the paint film of 5 micrometers of thickness was obtained. After the optical reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays of 5 mW/cm<sup>2</sup> for 30 seconds using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were developed using the cyclohexane, it turned out that a 5-micrometer pattern can be resolved. Then, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 degrees C of KYUA were performed. Although this pattern was heated at 300 degrees C under nitrogen for 1 hour, who of a pattern, film decrease, etc. were not seen. Moreover, as a result of measuring physical properties, the dielectric constant of water absorption in 1MHz was 2.3 0.02%. Evaluation of the adhesion by the grid test was adhesion sufficient by 100/100. Moreover, the water absorption of the obtained bridge formation hardened material was [2x1016 ohm/cm, and the 1MHz dielectric constant and dielectric dissipation factor of insulation resistance ] 2.5 and 0.0008 0.00%, respectively.

[0049] The epoxy denaturation emular olefin system resin 630 weight section obtained in the example -1 of example 10 reference, the bis(2'-nitro BENZYLUREA oycarbonyl) heane -1, 8-diamine After dissolving the 1.5 weight sections in the xylene 100 weight section, it filtered with the Millipore filter of 0.22 micrometers of apertures, and the negative-mold photopolymer constituent solution was obtained. After applying this solution on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 40 seconds at 80 degrees C, and the paint film of 5 micrometers of thickness was obtained. After the optical reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays of 5 mW/cm<sup>2</sup> for 30 seconds using the test pattern by Toppan Printing Co., Ltd., when negatives were developed using the cyclohexane, it turned out that a 6-micrometer pattern can be resolved. [110 degrees C ] for 1 minute. Then, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 degrees C of KYUA were performed. Although this pattern was heated at 300 degrees C under nitrogen for 1 hour, who of a pattern, film decrease, etc. were not seen. Moreover, the dielectric constant of water absorption in 1MHz was 2.3 0.02%. Evaluation of the adhesion by the grid test was adhesion sufficient by 100/100. Moreover, the water absorption of the obtained bridge formation hardened material was [2x1016 ohm/cm, and the 1MHz dielectric constant and dielectric dissipation factor of insulation resistance ] 2.5 and 0.0007 0.00%, respectively.

[0050] After applying the photopolymer constituent solution used in the example 12 example 10 on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 80 minutes at 80 degrees C, and the paint film



of 15 micrometers of thickness was obtained. After it used the test pattern mask for bear hall formation and the optical reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays of 5 mW/cm<sup>2</sup> for 30 seconds, negatives were developed to this using the cyclohexanone and the ball of the diameter of 20 micrometer was formed in it. Then, 250 degrees C and 3-hour heating KYUA were performed under the nitrogen in oven. Next after performing thickness in it, the resist was front faced and forming the copper layer of 5 micrometers of thickness on this resist was applied and development was performed after exposure using the mask for circuit patterns. This was repeated and in the same manner prepolymer solution, copper was etched, the resist was annealed, and copper wiring was formed. The same photopolymer solutions, such as the above-mentioned, were again applied to this, the same situation was repeated, and the insulating-layer three-layer and copper wiring two-layer circuit board model was created. In creation of this model, there were also problems, such as crack initiation, at various kinds of used solvents, two coats of resin, etc. Moreover, as if the circuit board contacted the 300-degree C powder for 1 minute, abnormalities, such as blistering separation of copper wiring, were not accepted.

[0051] Except the processing changed 13 to example 18 resin (A), and a photoinitiator cross linking reagent (B) to what is shown in Table 1, performed the same processing as an example 10 (examples 13, 15-18), or performed the same processing as an example 11 (example 14), the pattern was made to form, and each property was investigated. A result is shown in Table 2.

[0052]

[Table 2]

例	樹脂組成物 (組成物)	厚さ (μm)	耐熱性 (%)	機械強度 (G/cm)	耐熱性 (%)
13	1,4-bis(4-phenyl-1,3,5-triazol-2-yl)benzene (1,4)	5	2.5	0.06	8X10 <sup>4</sup>
14	1,4-bis(4-phenyl-1,3,5-triazol-2-yl)benzene (1,4)	5	2.4	0.06	8X10 <sup>4</sup>
15	1,4-bis(4-phenyl-1,3,5-triazol-2-yl)benzene (1,4)	5	2.4	0.06	8X10 <sup>4</sup>
16	1,4-bis(4-phenyl-1,3,5-triazol-2-yl)benzene (1,4)	5	2.5	0.06	8X10 <sup>4</sup>
17	1,4-bis(4-phenyl-1,3,5-triazol-2-yl)benzene (1,4)	5	2.4	0.06	8X10 <sup>4</sup>
18	1,4-bis(4-phenyl-1,3,5-triazol-2-yl)benzene (1,4)	5	2.7	0.08	1X10 <sup>4</sup>

注：樹脂組成物は、AとBを混合したものである。

[0053] Example of comparison—35-methyl-1, 4, 5, 9-dimethano-Ring opening polymerization of the 1, 2, 3, 4a (4), 5, 8, and 8a-octahydronaphthalene was carried out by the well-known approach, and the annular olefin system ring-opening polymerization object was acquired (glass transition temperatures of 160 degrees C, number average molecular weight 21,000 [about 2]).

After dissolving this polymer 30 weight section into the 2 and 6-bis(4-azido benzyl)-4-methylcyclohexanone 1.5 weight section into the xylene 80 weight section, it filtered with the Millipore filter of 0.22 micrometers of apertures, and the negative-mold photopolymer constituent was obtained. After applying this solution on a silicon wafer using a spinner, it prebaked for 90 seconds at 80 degrees C, and the paint film of 5 micrometers of thickness was obtained. After the optical reinforcement in 365nm irradiated the ultraviolet rays of 5 mW/cm<sup>2</sup> for 30 seconds using the test pattern by Toppan Printing Co. Ltd, when negatives were developed using the cyclohexanone, it turned out that a 5-micrometer pattern can be resolved. Then, under the nitrogen in oven, it heated for 3 hours and 250 degree C of KYUA were performed. Film decrease was observed when this pattern was heated at 300 degrees C under nitrogen for 1 hour.

[0054] The above thing shows that the resin constituent of this invention using the photoinitiator cross linking reagent as a (B) cross linking agent is excellent in definition, thermal resistance, low hygroscopicity, electric insulation, and adhesion.

# CYCLIC OLEFIN RESIN COMPOSITION AND ITS CROSS-LINKED SUBSTANCE

Publication number: JP8020692

Publication date: 1996-01-23

Inventor: KATAOKA HIDEAKI; YUDA HIDEKO

Applicant: NIPPON ZEON CO

Classification:

- International: G03F7/004; C08F2/00; C08F2/44; C08F2/48;  
C08F2/54; C08F32/00; C08F32/08; C08J3/24;  
C08J3/28; C08L23/18; C08L45/00; G03F7/038;  
H01L21/312; H05K3/28; G03F7/004; C08F2/00;  
C08F2/44; C08F2/46; C08F32/00; C08J3/24; C08J3/28;  
C08L23/00; C08L45/00; G03F7/038; H01L21/02;  
H05K3/28; (IPC-1-7): C08L23/18; C08F2/44; C08F2/48;  
C08F32/08; C08J3/24; C08J3/28; C08L45/00;  
G03F7/004; G03F7/038; H01L21/312; H05K3/28

- European:

Application number: JP19940179435 19940707

Priority number(s): JP19940179435 19940707

**Report a data error here**

## Abstract of JP8020692

**PURPOSE:** To obtain a resin composition, containing a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, a thermal cross-linking agent and a photocross-linking agent and excellent in heat and solvent resistances, low hygroscopicity, electrical insulating properties, adhesion and resolving properties. **CONSTITUTION:** This composition contains (A) a cyclic olefin-based resin having a carboxylic acid derivative residue, (B) a thermal cross-linking agent (preferably an aliphatic polyamine such as hexamethylenediamine) and/or a photocross-linking agent (e.g. an aromatic bisazide compound such as 4,4'-diazidochalcone) so as to provide preferably 1-30 pts.wt. component (B) based on 100 pts.wt. component (A). Furthermore, the component (A) is obtained by carrying out the ring opening polymerization of, e.g. 6-methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalene, then hydrogenating the resultant polymer, providing a cyclic olefin-based resin and subsequently reacting the prepared resin with maleic anhydride in the presence of a free radical former.

Data supplied from the [esp@cenet](mailto:esp@cenet) database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-20692

(43) 公開日 平成8年(1996)1月23日

(51) Int.Cl.*	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/18	LCZ			
C 0 8 F 2/44	MDY			
2/48	MDT			
32/08	MNV			
C 0 8 J 3/24	CES Z			

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-179435	(71) 出願人	000229117 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22) 出願日	平成6年(1994)7月7日	(72) 発明者	片岡 英明 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内
		(72) 発明者	湯田 英子 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社研究開発センター内

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン樹脂組成物およびその架橋物

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性、解像性に優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 加熱によりその能力を発揮する硬化剤および/または活性光線の照射により環状オレフィンと反応し架橋化合物を生成する光反応性物質とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 熱架橋剤および/または光架橋剤とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物。

【請求項2】 (B) 成分として熱架橋剤を含有する請求項1記載の組成物を加熱成形することにより成る熱架橋物。

【請求項3】 (B) 成分として光架橋剤を含有する請求項1記載の樹脂組成物を活性光線照射により架橋して成る光架橋物。

【請求項4】 請求項3記載の光架橋物を加熱することにより更に架橋して成る光架橋熱硬化物。

【請求項5】 請求項1記載の樹脂組成物を成形して成る架橋性成形品。

【請求項6】 請求項5記載の架橋性成形品を架橋して成る架橋成形品。

【請求項7】 請求項2ないし3記載の架橋物、請求項4記載の硬化物、または請求項6記載の架橋成形品を用いた電気絶縁部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性、解像性に優れた樹脂組成物およびその架橋物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 最近、環状オレフィン系単量体の開環重合体の水素添加物や環状オレフィン系単量体の付加重合体、環状オレフィン系単量体とエチレンとの付加重合体のような熱可塑性環状オレフィン系樹脂が、その透明性、耐熱性、低吸湿性、耐薬品性、電気的性質、機械的強度等に優れ、成形性、寸法安定性にも優れていることから様々な分野での利用が可能であると注目されている。しかしながら、用途によっては、更に耐熱性、耐溶剤性、機械的強度を高めることが求められている。このことから、既に環状オレフィン系単量体とエチレンとの重合体である熱可塑性環状オレフィン樹脂を硫黄架橋、有機過酸化合物架橋、電子線架橋、放射線架橋することにより、耐熱性や耐溶剤性を改良する方法が知られている(特開昭62-34924号公報)。しかし、このような熱可塑性環状オレフィン系樹脂は、他の非晶質性樹脂と同様、応力がかった部分での耐溶剤性に問題があり、架橋によっても、必ずしも溶剤によるクラック等を防止することができないという問題があった。また、環状オレフィン系樹脂は、その前記特性を有するため絶縁材料としても注目されてきている。この環状オレフィン系樹脂に感光性を付与し、より有用性を高めた例として、環状オレフィン系樹脂の一種であるノルボルネン誘導体の開環重合体に、感光剤として芳香族系ビスアジド化合物(E P 140319号公報など)、更に光重合開

始剤、増感剤、共重合モノマーなどを配合した例が知られている(特開昭61-23618号公報など)。しかしながら、これらのノルボルネン誘導体の開環重合体は、本質的に分子内に多くの不飽和結合を有するため、耐酸化劣化性や耐熱性が充分ではないという問題があった。

【0003】 一方、層間絶縁膜や電子部品の保護膜としてポリイミド系樹脂が利用されているが、これらは誘電率や吸水性等が不十分であり、高周波回路用の絶縁膜や電子部品の保護膜としては、必ずしも満足できるものではなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、かかる従来技術のもとで、高い耐酸化劣化性や耐熱性を有する絶縁材料を得るべく鋭意研究を行った結果、カルボン酸誘導体残基を有する環状オレフィン樹脂を用いると、高耐熱性、低吸湿性、電気絶縁特性を損なうことなく耐酸化劣化性や耐熱性に優れた絶縁材料が得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

## 【0005】

【課題を解決する手段】 かくして本発明によれば、

(A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン系樹脂と、(B) 熱架橋剤および/または光架橋剤とを含有することを特徴とする環状オレフィン系樹脂組成物、これらを熱または光により架橋してなる架橋物または光架橋物、該光架橋物を更に加熱してなる光架橋熱硬化物、前記樹脂組成物を成形してなる架橋性成形品、および前記架橋物、硬化物、または架橋成形品を用いた電気絶縁部品が提供される。

【0006】 本発明を以下に、詳しく説明する。

(A) カルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂

本発明で言うカルボン酸誘導体型残基とは、具体的にはカルボキシル基、エステル基、分子内や分子間のカルボキシル基が脱水縮合したもの(以下、酸無水物残基という)などが例示され、中でもエステル基や酸無水物残基などが好ましい例である。本発明において使用されるカルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂(以下、単に樹脂(A)ということがある)は、前述のようなカルボン酸誘導体型残基を分子鎖内部、側鎖または末端部に有する環状オレフィン樹脂である。なかでもシクロヘキサンを溶媒とするGPC分析値での数平均分子量は、下限が5000、好ましくは8000、上限が20万、好ましくは10万であり、カルボン酸誘導体型残基の割合は、ポリマー中の総モノマー単位数を基準として下限が0.1mol%、好ましくは1mol%、上限が100mol%、好ましくは30mol%である環状オレフィン系樹脂が好適である。

【0007】 本発明において使用されるカルボン酸誘導体型残基を有する環状オレフィン樹脂を製造する方法

は、(1)環状オレフィン単量体とオレフィン含有カルボン酸誘導体とのランダム付加共重合や開環重合体を水素添加する方法、(2)パーオキシド等のラジカル発生剤存在下で環状オレフィン重合体の水素添加物とカルボン酸誘導体型残基を有する化合物とを反応させる溶液法や溶融法等の公知のグラフト反応法などが例示される。

【0008】(1)の方法で用いられる重合体の原料となる環状オレフィン単量体は、特開平3-14882号公報、特開平3-122137号公報、特開平2-27424号公報、特開平2-276842号公報などにより公知のものであって、例えば、ノルボルネン、そのアルキル、アルキリデン、芳香族置換誘導体およびこれら置換または非置換のオレフィンのハロゲン、水酸基、エステル基、アルコキシ基、シアノ基、アミド基、イミド基、シリル基等の極性基置換体が挙げられ、具体的には、2-ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、5、5-ジメチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-シアノ-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-2-ノルボルネン、5-フェニル-5-メチル-2-ノルボルネン等；ジシクロペンタジエン、2、3-ジヒドロジシクロペンタジエン、1、4:5、8-ジメタノ-1、2、3、4、4a、5、8、8a-2、3-シクロペンタジエノナフタレン、6-エチル-1、4:5、8-ジメタノ-1、4、4a、5、6、7、8、8a-オクタヒドロナフタレン、1、4:5、10:6、9-トリメタノ-1、2、3、4、4a、5、5a、6、9、9a、10、10a-ドデカヒドロ-2、3-シクロペンタジエノアントラセン等；シクロペンタジエンとテトラヒドリンデン等との付加物、その上記と同様の誘導体や置換体、例えば、1、4-メタノ-1、4、4a、4b、5、8、8a、9a-オクタヒドロフルオレン、5、8-メタノ-1、2、3、4、4a、5、8、8a-オクタヒドロ-2、3-シクロペンタジエノナフタレン等が例示される。

【0009】(1)の方法で用いられるオレフィン含有カルボン酸誘導体の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2、3-ジカルボン酸、メチル-エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2、3-ジカルボン酸等の不飽和カルボン酸類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル類；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、シトラコン酸ジメチル等のジ

カルボン酸ジエステル類；5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、5-メチル-5-メトキシカルボニル-2-ノルボルネン、テトラヒドロフタル酸ジメチル、メチルテトラヒドロフタル酸ジエチル、エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2、3-ジカルボン酸ジメチル等の環状不飽和カルボン酸エステル類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2、3-ジカルボン酸無水物、メチル-エンドシス-ビシクロ[2,2,1]ヘプト-5-エン-2、3-ジカルボン酸無水物等の不飽和基含有無水物類等が例示される。

【0010】更に(1)の方法において、環状オレフィン単量体とオレフィン含有単量体のほかに、必要に応じて不飽和単量体を加え重合体を得ることもできる。このとき用いられる不飽和単量体としては、エチレンの他、例えば、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-イコセン等の $\alpha$ -オレフィン類；シクロペンテン、シクロヘキセン、3、4-ジメチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン、2-(2-メチルプロピル)-1-シクロヘキセン、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、3a、5、6、7a-テトラヒドロ-4、7-メタノ-1H-インデン等の架橋のないシクロオレフィンやステレン類；1、4-ヘキサジエン、1、6-オクタジエン、2-メチル-1、5-ヘキサジエン、6-メチル-1、5-ヘプタジエン、7-メチル-1、6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドリンデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、ジビニルベンゼン、1、5-ヘキサジエン、ノルボルナジエンのような非共役ジエン；2、3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2、5-ノルボルナジエン、1、3、5-オクタトリエン、1、4、9-デカトリエンのようなトリエン類等が例示される。

【0011】上記(2)の方法で用いられる環状オレフィン重合体は、①チタンやタンタラム化合物触媒存在下での公知の重合法により得られる環状オレフィンの開環重合体の水素添加物、②遷移金属化合物/アルミニウム化合物触媒存在下での公知の重合法により得られる環状オレフィン単量体とエチレン等の不飽和単量体との

5

付加重合体、③該付加重合体の元素添加物、および④遷移金属化合物/アルミニウム化合物触媒やパラジウム化合物触媒存在下での公知の付加重合法により得られる環状オレフィンの付加重合体などの中から選ばれる一種類以上の重合体である。これらの原料となる環状オレフィン単量体、オレフィン含有単量体、および不飽和単量体は、上記(1)の方法において用いられるものと同様のものである。

【0012】本発明においては、樹脂(A)として、製法や置換基等の異なる複数の樹脂を組み合わせて用いることができ、また本発明の目的を損なわない限りにおいて、カルボン酸誘導体型残基を有さない環状オレフィン樹脂を混合させることもできる。カルボン酸誘導体型残基を有さない環状オレフィン樹脂としては、置換基を有さないものや水酸基、有機ケイ素基、エポキシ基等の官能基を有するものが例示される。更に、本発明においては所望により、樹脂組成物にフェノール系やリン系等の老化防止剤、フェノール系等の熱劣化防止剤、アミン系等の併電防止剤；等の各種添加剤を添加しても良く、このほか本発明の目的を損なわない範囲で、他の樹脂、ゴム、フィラー等を混合して用いることもできる。

【0013】本発明においては、このような樹脂(A)を架橋させるために、熱架橋剤や光架橋剤(以下、両者をまとめて架橋剤ということがある)を用いる。光架橋剤を主とする場合には、光リソグラフィ技術によるパターン加工が可能となる。架橋剤は、目的を達成する限りにおいて、熱架橋剤と光架橋剤のいずれか一方を用いても、両者を混合して用いてもよい。

#### 【0014】(B) 架橋剤

①熱架橋剤  
本発明において用いられる熱架橋剤は、加熱によりその能力を発揮するものであり、一般に熱硬化剤として用いられているものであれば限定されるものではないが、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3(4)、8(9)-ビス(アミノメチル)トリシクロ[5.2.1.0]デカン、トリエチレントリアミン、1,3-(ジアミノメチル)シクロヘキサンなどの脂肪族ポリアミン類；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,3-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1,4-ジイソプロピルベンゼン、ジアミノジフェニルスルホン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類；4,4'-ジアジドカルボン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、2,2'-ジアジドスチレン等のビスアジド類；ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイ

6

ロン-612、ナイロン-12、ナイロン-46、メトキシメチル化ポリアミド、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンジアミンイソフタルアミド等のポリアミド類等が挙げられる。これらは、一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。これらの中でも、脂肪族系ポリアミン、芳香族系ポリアミン、ビスアジドが、均一に分散させやすく好ましい。また、必要に応じて熱架橋剤を配合して、架橋反応の効率を高めることも可能である。

10 【0015】熱架橋剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応を効率よく行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0、1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。熱架橋剤の量が少なすぎると架橋が起りにくく、十分な耐溶剤性、耐熱性を得ることができず、また多すぎると架橋した樹脂の電気特性、耐水性、耐湿性などの特性が低下するため好ましくない。

20 【0016】また、熱架橋剤としては、ビリジン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の3級アミン類などが例示され、架橋速度の調整を行ったり、架橋反応の効率をさらに良くする目的で添加される。熱架橋剤の配合量は、とくに制限はないものの、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限が0、1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。

#### 【0017】②光架橋剤

30 本発明において用いられる光架橋剤は、g線、h線、i線等の紫外線、遠紫外線、x線、電子線等のような活性光線の照射により、環状オレフィン樹脂と反応し、架橋化合物を生成する物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、芳香族系ビスアジド化合物、光ジアミン発生剤や光酸発生剤等が挙げられる。

#### 【0018】(i) 芳香族系ビスアジド化合物

芳香族系ビスアジド化合物の具体例としては、4,4'-ジアジドカルボン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン、4,4'-ジアジドスチレン、4,4'-ジアジド-3,3'-ジメチルジフェニルメタン、2,7-ジアジドフルオレン、4,4'-ジアジドジフェニルメタン等が代表例として挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせても使用できる。

#### 【0019】(ii) 光ジアミン発生剤

40 光ジアミン発生剤の具体例としては、芳香族ポリアミンあるいは脂肪族ポリアミンの $\alpha$ -ニトロベンジロキシカ

ルポニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシシカルポニルカーバメートあるいは $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル-3, 5-ジニトロキシベンジロキシシカルポニルカーバメート等が例示され、具体的には、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、3 (4), 8 (9) -ビス (アミノメチル) トリシクロ [5. 2. 1. 0<sup>2,5</sup>] デカン、トリエチレンテトラアミン、1, 3- (ジアミノメチル) シクロヘキサンなどの脂肪族ポリアミン類、4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  -ビス (4-アミノフェニル) -1, 3-ジイソプロピルベンゼン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$  -ビス (4-アミノフェニル) -1, 4-ジイソプロピルベンゼン、フェニレンジアミンなどの芳香族ポリアミン類の $\alpha$ -ニトロベンジロキシシカルポニルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジロキシシカルポニルカーバメートあるいは $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチル-3, 5-ジニトロキシベンジロキシシカルポニルカーバメート体が挙げられる。これらは、一種でも二種以上組み合わせても使用できる。

【0020】これらの光架橋剤の添加量は、特に制限はないものの、環状オレフィン樹脂との反応を効率良く行わしめ、現像特性を良好に維持し、かつ得られる架橋樹脂の物性を損なわないこと及び経済性などの面から、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0. 1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。光架橋剤の添加量が少なすぎると環状オレフィン樹脂との反応が起こりにくく、十分な感度、コントラストを得ることが出来ず、また多すぎると、架橋した樹脂部分の電気特性、耐水性、耐油性などの特性が低下するため好ましくない。

【0021】本発明において、光架橋剤を用いた場合には、所望に応じて適量の増感剤、保存安定剤などを添加することができる。増感剤の例としては、ベンゾフェノン、アントラキノン、1, 2-ナフトキノン、1, 4-ナフトキノン、ベンズアントロン、p, p' -テトラメチルジアミノベンゾフェノン、クロラニルなどのカルボニル化合物、ニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、2-ニトロフルオレンなどのニトロ化合物、アントラセン、クリネンなどの芳香族炭化水素、フェニルジスルフィドなどのイオウ化合物、ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、5-ニトロ-2-アミノトルエン、テトラシアノエチレンなどの窒素化合物などを挙げることが出来るが、これらに限定されるものではない。また保存安定剤の例としては、ヒドロキノン、メトキシフェノール、p-tert-ブチルカチコール、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールなどのヒドロキシ芳香族化合物、ベンゾキノン、p-トルキノンなどのキノン類、フェニル- $\alpha$ -ナフチルアミンなどのアミン類、4, 4' -チオビス (6-tert-ブチル-3-メチルフェ

ノール)、2, 2' -チオビス (4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) などのイオウ化合物をあげることが出来るが、これらに限定されるものではない。

【0022】芳香族系ビスアジド化合物を光架橋剤として使用する場合は、オレフィン性化合物を光架橋助剤として添加してもよく、組み合わせによっては解像性やパターン形状をさらに改善することが可能である。このようなオレフィン性化合物としては、たとえば、1, 4-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、メチルテトラヒドリンデン、5-ビニルノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロピル-2-ノルボルネン、ジビニルベンゼン、1, 5-ヘキサジエン、ノルボナジエン、シクロオクタジエン、3-ビニルシクロヘキセン等のジエン類；2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロピル-2, 5-ノルボナジエン、1, 3, 5-オクタトリエン、1, 4, 9-デカトリエン、ミルセン、1, 5, 9-シクロデカトリエンのようなトリエン類；ジアルファタレート、トリアルファタレート、トリアルリシジニアタレート等のアリル系架橋助剤；等が例示される。これらは一種でも二種以上の混合物として使用しても良い。

【0023】光架橋助剤の配合量は、とくに制限はないものの、架橋反応の補助を効率良く行わしめ、かつ、得られる架橋物の物性改善を計ること及び経済性の面などから、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して下限は0. 1重量部、好ましくは1重量部であり、上限は30重量部、好ましくは20重量部の範囲で使用される。

【0024】本発明の樹脂組成物は、上述した樹脂 (A)、架橋剤 (B) および必要に応じて架橋助剤や増感剤等の添加剤を含有するものである。このような樹脂組成物を得る方法は、各成分の機能が失われない限りにおいて特に制限されるものではないが、例えば、樹脂 (A) を溶媒に溶解させた樹脂溶液に架橋剤 (B) や添加剤を溶解・混合・分散させた後に溶媒を除去する方法、樹脂 (A) が溶融した状態で架橋剤 (B) や添加剤を混合・分散させる方法などがある。但し樹脂を溶融させて熱架橋剤を添加する場合、架橋反応が起こらない温度で溶融・混合・分散ができなければならない。このため、組み合わせによっては、この方法は使用できないことがある。樹脂溶液に添加する方法においても、溶媒を除去するために加熱する場合、架橋が起こらないように温度設定が必要がある。

【0025】本発明の樹脂組成物は、通常、溶媒に溶解した溶液状態で必要とする基板に塗布して使用される。

溶媒としては、該樹脂組成物を溶解するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、クロロベンゼン、デカリン、シクロヘキサン、テトラリン、メチルシクロヘキサンなどを用いることができる。本発明の樹脂組成物の溶液を成形する方法としては、溶液を基材に含浸し乾燥して溶媒を除去するディッピング法、溶液を平滑面に流延して溶媒を除去するキャストリング法、溶液を遠心成形し乾燥して溶媒を除去するスピコート法その他、ロールコート法、ナードコート法等が挙げられる。溶剤を除去する温度は架橋の起こらない温度で行う。

【0026】本発明の樹脂組成物において、(B)成分として架橋剤を用いる場合、樹脂組成物を前記溶剤にて溶液とした後キャストしてフィルムとしたり、架橋しない温度または架橋速度が十分に遅い温度で溶融したりして使用する。また、樹脂溶液を基材に含浸させる場合の基材としては、ガラスクロス、アラミド(商品名)クロス、ポリエステルクロス、ナイロンクロスなどのクロス状基材;これらの同じ材質のマット状基材;不織物、クラフト紙、リッター紙などが例示される。

【0027】本発明の架橋剤は、本発明の環状オレフィン樹脂組成物を加熱架橋すると共に成形したものである。加熱の最速の条件は架橋剤の種類によって異なるが、温度としては下限は30℃、好ましくは100℃であり、上限は400℃、好ましくは350℃である。また、時間としては下限は数秒、好ましくは10分であり、上限は1日、好ましくは5時間程度であるが、特にこれに限定されるものではない。該樹脂組成物を溶媒に溶解して使用する場合、溶媒を乾燥除去後、加熱して架橋反応を行えばよく、またここで使用される溶媒は前述と同様のものが例示される。

【0028】上述した本発明の架橋剤は、通常吸水率は0.1%以下で低吸水性であり、絶縁抵抗は $10^{15} \sim 10^{17} \Omega / \text{cm}$ 、1MHzの誘電率が2.3~3.0、1MHzの誘電正接が0.0001~0.01と電気特性に優れている。更に耐熱性や耐クラック性にも優れているほか、シリコン等の無機材料や金属との密着性にも優れている。かかる本発明の架橋剤は、積層板や層間絶縁膜などの架橋成形品として利用できる。積層板は前記プリプレグやシートを積み重ね、加熱下に圧縮成形し、架橋と各層の融着を行うことにより得られる。圧縮成形は、通常30~80Kg/cm<sup>2</sup>程度の圧加圧に実施される。積層板はそれ単独でも利用できるが、配線用誘電層などを利用することにより回路基板としても利用できる。層間絶縁膜は前記シートを加熱下に架橋することにより得られる。シートは一層でも多層でも構わないが、層間絶縁膜の厚さは、通常50μm以下になるように設定される。

【0029】本発明において(B)成分として光架橋剤

を含む組成物は、感光性樹脂組成物として用いることができる。即ち、これを前記溶媒にて溶液とし、目的とする基板上に塗布、乾燥、ブリークし、塗布面にマスクを通して光を照射し、必要に応じてポストブリークを行った後、現像、リンスを行うことにより、所望のパターンを作成することができる。これをさらに加熱し、架橋させて、さらに耐熱性、耐溶剤性にするためのことができる。これらの光架橋物や熱架橋物、耐熱レジストや低吸水性保護膜というとして利用できる。また、架橋成形した膜の上にメッキやスパックなどにより金属配線を形成させることによって層間絶縁膜として利用することもできる。多層化された絶縁膜を得るには、同じ操作を繰り返せばよい。このようにして得られる光架橋物は、ポリミドに比較して低誘電率かつ低吸水性であり、高周波回路の層間絶縁膜や電子部品の保護膜として優れている。

【0030】本発明の光架橋熱硬化物に、上述した本発明の光架橋物に更に加熱することにより得られるものであり、この硬化物は薄膜層間絶縁膜や低吸水性保護膜などの電気絶縁部品や耐熱性レジストなどの架橋成形品として用いることができる。ここで使用される活性光線は、本発明の樹脂組成物中に含まれる光架橋剤(B)を活性化させる光線であればよく、具体例としては、g線、h線、i線などの紫外線、遠紫外線、X線、電子線などが挙げられる。本発明の光架橋熱硬化物は、上述の方法などにより形成したパターンを更に加熱することにより得られるものである。加熱することにより耐熱性をさらに向上させることができる。加熱キュアを行う際の最速の条件は、樹脂(A)、光架橋剤(B)、添加剤の種類や組み合わせによっても異なるが、温度の上限は通常400℃、好ましくは350℃、さらに好ましくは300℃であり、下限は通常30℃、好ましくは50℃、さらに好ましくは100℃である。また加熱時間は、上限が通常3日、好ましくは1日、さらに好ましくは10時間であり、下限は通常数秒、好ましくは5分、さらに好ましくは10分であるが、特にこれに限定されるものではない。

【0031】上述した本発明の光架橋物及び光架橋熱硬化物は、通常吸水率は0.1%以下で低吸水性である。また、絶縁抵抗は $10^{15} \sim 10^{17} \Omega / \text{cm}$ 、1MHzの誘電率が2.3~3.0、1MHzの誘電正接が0.0001~0.01と電気特性に優れている。更に耐熱性や耐クラック性にも優れているほか、シリコン等の無機材料や金属との密着性にも優れている。

【0032】本発明の架橋性成形品は、本発明の樹脂組成物を成形してなるものであり、これを熱または光により架橋して得られる本発明の架橋成形品は、プリプレグやシートなどに用いることができ、それらは積層板、層間絶縁膜、層間絶縁膜の材料として利用できる。プリプレグはディッピング法などにより樹脂溶液を基材に含浸させることにより得られ、通常、50~500μm程度の厚



さになるように成形される。キャスト法により形成したシートの厚さは、通常、 $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度である。

### 【0033】

【発明の効果】かくして本発明によれば、耐熱性、耐溶剤性、低吸水性、電気絶縁性、密着性に優れた架橋性樹脂組成物が得られ、該組成物を光や加熱により架橋させることで薄膜層間絶縁膜、低吸水性保護膜、耐熱性レジストなどが得られる。

### 【0034】

【実施例】以下に本発明について参考例・実施例・比較例を挙げて説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接および吸水率はJIS K 6911により測定した。また、耐溶剤性については、カルボン酸誘導体を官能基として有する環状オレフィン系樹脂のキシレン溶液を、シリコンエーサー上に膜厚 $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度になるようにスピンコート法にて塗布し、この塗布物を $250^\circ\text{C}$ にて3時間架橋反応を行ったものを溶剤に浸すことによって評価を行った。カルボン酸誘導体残基の含有量は、 $^1\text{H-NMR}$ にて測定した。

### 【0035】参考例-1

6-メチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン(以下、MTDという)を公知の方法にて開環重合し、水素添加して得た環状オレフィン系樹脂(ガラス転移温度 $142^\circ\text{C}$ 、水添率はほぼ $100\%$ 、数平均分子量約 $28,000$ (ポリスチレン換算))50重量部と無水マレイン酸5重量部、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ヒューバールパーオキシ)-3-ヘキシン2重量部を混合し、直径 $30\text{mm}$ の装置付二軸押出機を用いて $260^\circ\text{C}$ で熔融混練することによって、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂aを51部得た(ガラス転移温度 $154^\circ\text{C}$ 、数平均分子量約 $26,000$ (ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸不水物含有量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として、 $7.2\text{mol}\%$ であった。

### 【0036】参考例-2

参考例-1にて使用した環状オレフィン系樹脂50重量部と無水マレイン酸3重量部、ジヒューバールパーオキシド0.8重量部をシクロヘキサン120重量部に混合し、オートクレーブ中にて $150^\circ\text{C}$ 、3時間反応を行った後、反応生成物溶液を $240$ 重量部のアセトン中に注ぎ、凝固した。凝固した無水マレイン酸変性重合体を $100^\circ\text{C}$ で5時間、真空乾燥し、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂bを50部得た(ガラス転移温度 $154^\circ\text{C}$ 、数平均分子量約 $27,000$ (ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸不水物含有量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $5.0\text{mol}\%$ であった。

### 【0037】参考例-3

公知の方法に従って製造したエチレンとMTDとのランダム付加共重合体(エチレン組成 $50\%$ 、ガラス転移温度 $141^\circ\text{C}$ 、数平均分子量 $30,000$ (ポリスチレン換算))を原料樹脂として使用すること以外は、参考例1と同様に行い、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂cを得た(ガラス転移温度 $140^\circ\text{C}$ 、数平均分子量 $28,000$ (ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸不水物含有量は、ポリマーの総MTD骨格数を基準として $8.1\text{mol}\%$ であった。

### 【0038】参考例-4

参考例-2で、MTDとジシクロペンタジエン(以下、DCPという)との混合モノマー(MTD/DCP= $70/30$ モル比)を開環重合して得た共重合体の水添物(ガラス転移温度 $133^\circ\text{C}$ 、水添率はほぼ $100\%$ 、数平均分子量 $27,000$ (ポリスチレン換算))を原料樹脂として使用すること以外は、同様に行い、無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂dを得た(ガラス転移温度 $135^\circ\text{C}$ 、数平均分子量 $26,000$ (ポリスチレン換算))。得られた変性重合体の酸不水物含有量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $4.5\text{mol}\%$ であった。

### 【0039】参考例5

MTDと8-カルボキシメチルテトラシクロ[4, 4, 0, 1, 2, 5, 1, 7, 10]-3-ドデセンとの混合モノマー( $90/10$ モル比)を開環重合して得た共重合体を常法によって水素添加し、エステル基含有環状オレフィン系樹脂e(ガラス転移温度 $145^\circ\text{C}$ 、水素添加率はほぼ $100\%$ 、数平均分子量 $25,000$ (ポリスチレン換算))を得た。得られた共重合体のエステル基含有量は、ポリマーの総モノマー単位を基準として $10\text{mol}\%$ であった。

### 【0040】実施例1

参考例-1で得た無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂a30重量部と $\alpha, \alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 3-ジイソプロピルベンゼン1.8重量部をキシレン80重量部に分散させたところ、沈澱なども生じることなく均一な溶液となった。これを、スピンコート法でシリコンエーサー上に厚さ $10\mu\text{m}$ となるように塗布し、オーブン中窒素下に $250^\circ\text{C}$ 、3時間加熱しキュアを行い架橋体を得た。この架橋体にかかる応力は $30^\circ\text{C}$ で $25\text{MPa}$ であった。この架橋体を、アセトン、イソプロパノール、キシレン、N-ジメチルホルムアミド、 $50\%$ NaOH水溶液、濃塩酸の各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒に対しても全く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

### 【0041】実施例2

実施例1で得られた樹脂aの溶液を塗工機を用いて、テフロン板上に厚さ $750\mu\text{m}$ になるように塗布した。6

13

0℃で20分間、更に110℃で10分間放置して乾燥させた。その後、テフロン板から乾燥した樹脂aのシートを剥した。得られたシートは厚さ約150μmであった。このシート8枚を積層し、更に両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度200℃、プレス圧40Kg/cm<sup>2</sup>で厚さ1mmになるように1時間プレスして熱融着させて積層板を得た。この積層板は260℃のハンダを30秒間接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.06%、絶縁抵抗は2×10<sup>16</sup>Ω、1MHzでの誘電率と誘電正接はそれぞれ2.5および0.0006であった。この積層板をアセトン、インプロパノール、キシレン、N、N-ジメチルホルムアミドの各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、いずれの溶媒に対しても全く溶解、クラック、膨潤等は認められなかった。

## 【0042】実施例3

実施例1で得た樹脂aの溶液に厚さ0.1mmのガラスクロス基材を浸漬して取り出した。これを60℃で20

14

分間乾燥させた後、150℃で10分間放置して、プリプレグ8枚を得た。この8枚のプリプレグを積層し、更に両面に35μmの銅箔を積層して、プレス温度を200℃、プレス圧40Kg/cm<sup>2</sup>で、厚さ1mmになるように20分間プレスして熱融着させ、積層板を得た。この積層板は、260℃のハンダを30秒間接触させても、銅箔の剥離やフクレなどの異常は認められず、吸水率は0.08%、1MHzでの誘電率は、2.8であった。

## 10 【0043】実施例4～9

表1に示すように、環状オレフィン系樹脂および熱架橋剤の組合せ、配合量を変更し、実施例1と同様の処理を行った。但し、溶媒は実施例1がキシレン、実施例5～9は1,2,4-トリメチルベンゼンである。結果を表1に示す。

## 【0044】

【表1】

実施例	樹脂	架橋剤 (重量部)	耐熱性	耐熱性	誘電率	吸水率 (%)	絶縁抵抗 (Ω/cm)	誘電正接
4	a	2,6- <i>t</i> -I(4'-F <sub>3</sub> C <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (1.8)	○	○	2.5	0.08	3×10 <sup>16</sup>	0.0006
5	a	3(4),8(9)- <i>t</i> -I(3,3,3,3,3-F <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (1.0)	○	○	2.5	0.08	3×10 <sup>16</sup>	0.0005
6	b	α,α'- <i>t</i> -I(4'-F <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -1,3- <i>t</i> -F <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (1.8)	○	○	2.4	0.04	4×10 <sup>16</sup>	0.0003
7	c	α,α'- <i>t</i> -I(4'-F <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -1,3- <i>t</i> -F <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (2.0)	○	○	2.6	0.08	2×10 <sup>16</sup>	0.001
8	d	2,6- <i>t</i> -I(4'-F <sub>3</sub> C <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (1.3)	○	○	2.4	0.04	5×10 <sup>16</sup>	0.0001
9	e	2,6- <i>t</i> -I(4'-F <sub>3</sub> C <sup>+</sup> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (2.2)	○	○	2.7	0.08	1×10 <sup>16</sup>	0.0002

注：樹脂使用量は、すべて80重量部、  
架橋剤使用量は、すべて80重量部。

## 【0045】比較例1

熱架橋剤を配合しない以外、実施例1と同様の方法により耐溶剤テストを行ったところ、アセトン、N、N-ジメチルホルムアミドではクラックが発生し、キシレンには溶解してしまっ。

## 【0046】比較例2

参考例3で原料として用いたエチレンとMTDとのランダム付加共重合体（エチレン組成50%、ガラス転移温度141℃、数平均分子量30,000（ポリスチレン換算）を20重量部とα,α'-ビス（4-エチルベンジル）オキシメチンイソプロピルベンゼン1重量部、ジアルファレート1重量部をキシレン60重量部に溶解し、架橋性環状オレフィン樹脂溶液を得た。これをスピニング法にてシリコウエハー上に厚さ10μmとなるように塗布し、オーブン中置下にて200℃、3時間加熱キュアを行った。このようにして得られた架橋体をアセトン、インプロパノール、キシレン、N、N-ジメ

チルホルムアミド、50%NaOH水溶液、濃塩酸の各々に、それぞれ1分間浸して表面を観察したところ、アセトンとN、N-ジメチルホルムアミドではクラックが発生し、キシレンで若干膨潤が認められた。

【0047】以上のことから、(B)架橋剤として熱架橋剤を用いた本発明の樹脂組成物は、耐熱性、耐溶剤性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れていることが判る。

## 【0048】実施例10

参考例1で得た無水マレイン酸変性環状オレフィン系樹脂a30重量部と2,6-ビス（4'-アジドベンザル）-4-メチルシクロヘキサノール1,9重量部をキシレン100重量部に溶解した後、孔径0.22μmのミリアフィルタで濾過してネガ型感光性樹脂組成物溶液を得た。この溶液をスピナーを使用して、シリコウエハー上に塗布したのち、80℃で40秒間プリベークして膜厚5μmの塗膜を得た。凸版印刷（株）製のデス

トパターンを用いて365nmでの光強度が5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像したところ、5μmのパターンを解像しうることがわかった。その後、オープン中窒素下に250℃、3時間加熱熟成を行った。このパターンを置棄下に250℃で1時間加熱熟成したが、パターンのだれ、膜破りなどは見られなかった。また、物性を測定した結果、吸水率は0.02%、1MHzでの誘電率は2.3であった。ゴバン目テストによる密着性の評価は100/100で十分な密着性であった。また、得られた架橋硬化物の吸水率は0.06%、絶縁抵抗は3×10<sup>10</sup>Ω/cm、1MHzでの誘電率と誘電正接はそれぞれ2.5と0.0007であった。

#### 【0049】実施例11

参考例1で得たエポキシ型環状オレフィン系樹脂a 30重量部とビス(2-ニトロベンゾジルオキカルボニル)ヘキサミン-1,6-ジエミン 1.5重量部をキシレン100重量部に溶解した後、孔径0.22μmのミクロフィルターで濾過してネガ型感光性樹脂組成物溶液を得た。この溶液をスピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布したのち、80℃で40秒間プリベークして膜厚5μmの塗膜を得た。凸版印刷(株)製のテストパターンを用いて365nmでの光強度が5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30秒間照射した後、110℃にて1分間ベークし、それからシクロヘキサンを用いて現像したところ、6μmのパターンを解像しうることがわかった。その後、オープン中窒素下に250℃、3時間加熱熟成を行った。このパターンを置棄下に250℃で1時間加熱熟成したが、パターンのだれ、膜破りなどは見られなかった。また、吸水率は0.02%、1MHzでの誘電率は2.3であった。ゴバン目テストによる密着性の評価は100/100で十分な密着性であった。

た。また、得られた架橋硬化物の吸水率は0.06%、絶縁抵抗は2×10<sup>10</sup>Ω/cm、1MHzでの誘電率と誘電正接はそれぞれ2.5と0.0007であった。

#### 【0050】実施例12

実施例10で用いた感光性樹脂組成物溶液を、スピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布した後、80℃で90分間プリベークして膜厚15μmの塗膜を得た。これに、ビアホール形成用のテストパターンマスクを用いて365nmでの光強度が5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像し、20μm径のビアホールを形成した。その後、オープン中窒素下に250℃、3時間加熱熟成を行った。次に、この表面に全面銅メッキを行い、膜厚5μmの銅層を形成した後、レジストを塗布し、配線パターン用のマスクを用いて露光後、現像を行った。これを硫酸アンモニウム水溶液に浸して、銅のエッチングを行いレジストを剥離し、銅配線を形成した。これに再び前述と同じ感光性樹脂溶液を塗布し、同様の操作を繰り返して、絶縁層2層、配線層2層の回路基板モデルを作成した。このモデルの作成に当たっては、使用した各種の溶剤や、樹脂の重ね塗り等でクラック発生などの問題は全くなかった。また、回路基板は300℃のハンダを1分間接触させても、銅配線のフクレ・ハガレなどの異常は認められなかった。

#### 【0051】実施例13～18

樹脂(A)と架橋剤(B)を表1に示すものにかえた以外は、実施例10と同様の処理を行い(実施例13、15～18)、または実施例11と同様の処理を行い(実施例14)、パターンを形成させ、各特性を調べた。結果を表2に示す。

#### 【0052】

##### 【表2】

実施例	樹脂	架橋剤 (重量部)	解像性 (μm)	耐熱性	誘電率	吸水率 (%)	絶縁抵抗 (Ω/cm)	誘電正接
13	a	4,4'-bis(2,6-dimethylphenyl)hexaamine (1.5)	5	○	2.5	0.06	3×10 <sup>10</sup>	0.0008
14	a	ビス(2-ニトロベンゾジルオキカルボニル)ヘキサミン-1,6-ジエミン (1.0)	6	○	2.4	0.06	4×10 <sup>10</sup>	0.0005
15	b	2,6-bis[2-(4'-tert-butylphenyl)ethyl]hexaamine (1.4)	5	○	2.4	0.04	4×10 <sup>10</sup>	0.0003
16	c	2,6-bis[2-(4'-tert-butylphenyl)ethyl]hexaamine (2.2)	5	○	2.6	0.06	2×10 <sup>10</sup>	0.0003
17	d	2,6-bis[2-(4'-tert-butylphenyl)ethyl]hexaamine (1.2)	5	○	2.4	0.04	5×10 <sup>10</sup>	0.001
18	e	2,6-bis[2-(4'-tert-butylphenyl)ethyl]hexaamine (2.2)	5	○	2.7	0.06	1×10 <sup>10</sup>	0.002

註：樹脂使用量は、すべて30重量部。  
架橋剤使用量は、すべて80重量部。

#### 【0053】比較例-3

6-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンを公

知の方法にて開環重合し、環状オレフィン系開環重合体を得た(ガラス転移温度160℃、数平均分子量約21,000)。この重合体30重量部と2,6-ビス

(4' -アジドベンザル) -4-メチルシクロヘキサノン 1.5重量部をキシレン 80重量部中に溶解した後、孔径 0.22  $\mu$ m のミリポアフィルターで濾過してネガ型感光性樹脂組成物を得た。この溶液をスピナーを使用してシリコンウエハー上に塗布したのち、80℃で90秒間ブリベークして膜厚 5  $\mu$ m の塗膜を得た。凸版印刷(株)製のテストパターンを用いて365nmでの光強度が5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を30秒間照射した後、シクロヘキサンを用いて現像したところ5  $\mu$ m のパターン

を解像しうることがわかった。その後、オープン中塗料下にて250℃、3時間加熱しキュアーを行った。このパターンを塗料下にて300℃で1時間加熱したところ、膜減りが観察された。

【0054】以上のことから、(B)架橋剤として光架橋剤を用いた本発明の樹脂組成物は、解像性、耐熱性、低吸湿性、電気絶縁性、密着性に優れていることが判る。

# フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 08 J 3/28

C 08 L 45/00

G 03 F 7/004

7/038

H 01 L 21/312

H 05 K 3/28

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C E S

L K B

5 0 3

5 0 5

A

D